

#2

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

**Applicant:** Hideto IMAI, et al.

**Examiner:** Unassigned

**Serial No.:** Unassigned

**Group Art Unit:** Unassigned

**Filed:** Herewith

**Docket:** 15300

**For:** THERMOELECTRIC MATERIAL  
AND THERMOELECTRIC CON-  
VERTING ELEMENT USING THE SAME

**Dated:** February 25, 2002



**Assistant Commissioner for Patents**  
**Washington, DC 20231**

**CLAIM OF PRIORITY**

**Sir:**

Applicants in the above-identified application hereby claim the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. §119 and in support thereof, herewith submit a certified copy of Japanese Patent Application 2001-061811 [JP2001-061811], dated March 6, 2001.

Respectfully submitted,

Paul J. Esatto, Jr.  
Registration No. 30,749

Scully, Scott, Murphy & Presser  
400 Garden City Plaza  
Garden City, NY 11530  
(516) 742-4343  
PJE:ahs

**CERTIFICATE OF MAILING BY EXPRESS MAIL**

Express Mail Mailing Label Number: EV074356854US

Date of Deposit: February 25, 2002

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service Express Mail Post Office to Addressee service under 37 C.F.R. §1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231.

Dated: February 25, 2002

  
Michelle Mustafa

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1002 U.S. PTO  
10/082965  
02/25/02  
US

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 3月 6日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-061811

[ST.10/C]:

[JP2001-061811]

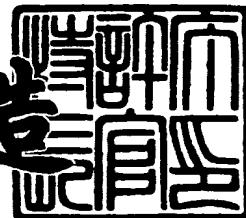
出 願 人  
Applicant(s):

日本電気株式会社

2002年 1月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3001607

【書類名】 特許願

【整理番号】 34103573

【提出日】 平成13年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01G 23/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

    【氏名】 今井 英人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

    【氏名】 島川 祐一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

    【氏名】 眞子 隆志

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

    【氏名】 久保 佳実

【特許出願人】

    【識別番号】 000004237

    【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100088328

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 金田 暢之

    【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

    【識別番号】 100106297

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱電変換材料とそれを用いた素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $CdI_2$  類縁型層状構造を有し、一般式  $A_xB C_{2-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 1$ ) で表され、該一般式中、

A サイトが、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、カドミウム (Cd)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、レニウム (Re)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、金 (Au)、スカンジウム (Sc) およびイットリウム (Y) を含む希土類元素、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、タリウム (Tl)、錫 (Sn)、鉛 (Pb)、アンチモン (Sb) 並びに (Bi) から選ばれる少なくとも一種を含み、

B サイトが、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、イリジウム (Ir) および錫 (Sn) から選ばれる少なくとも一種を含み、かつ、

C サイトが、硫黄 (S)、セレン (Se) およびテルル (Te) から選ばれる少なくとも一種を含む

ことを特徴とする熱電変換材料。

【請求項2】 前記一般式中、B サイトがチタン (Ti) により占有され、C サイトが硫黄 (S) により占有される請求項1記載の熱電変換材料。

【請求項3】 請求項1または2記載の熱電変換材料を有する熱電発電用素子。

【請求項4】 請求項1または2記載の熱電変換材料を有する熱電冷却用素子。

子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱電変換材料およびその素子に関し、特に、Tiなどの遷移金属を含むカルコゲン系熱電変換材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、化石燃料の代替エネルギー問題、あるいは環境保全問題が世界的規模で注目されている。その中で、二酸化炭素や窒素酸化物などの有害ガスを全く排出せず、分散型の廃熱を利用した熱電エネルギー変換技術、また、フロンなどの有害な冷却媒体を使用しない熱電冷却技術の重要性はますます高まっている。熱電変換のエネルギー変換効率は、性能指数（ZT）で表わされる。

【0003】

【数1】

$$ZT = S^2 T / \rho \kappa \quad \dots (1)$$

ここでSはゼーベック係数、Tは温度、 $\rho$ は電気抵抗率、 $\kappa$ は熱伝導率である。この性能指数が大きくなるほど変換効率はよくなる。したがって、一般的にはゼーベック係数が大きく、電気抵抗率および熱伝導率の小さな材料が、熱電変換材料開発の目標になっている。また、一般的に性能指数は、物質に固有の温度依存性を持ち、実用化できる温度領域は物質により異なる。

【0004】

熱電エネルギー変換が、現在の主流のエネルギー変換手段である蒸気タービン型発電機や、コンプレッサー型冷却機に勝る変換効率を得るには、性能指数ZTが3程度である必要がある。熱電変換は、蒸気タービンが稼動できない低温領域を利用できる特徴があり、優位性を発揮できるが、実用上、ZTは少なくとも1を上回る必要がある。

【0005】

熱電変換材料としては、非酸化物半導体としては、ビスマス-テルル系熱電変

換材料が室温から400℃程度まで、鉛-テルル系材料が700℃程度まで、シリコン-ゲルマニウム系材料が1000℃程度で良好な性能を示す材料として知られている。このうちビスマス-テルル系は熱電冷却用、鉛-テルル系、シリコン-ゲルマニウム系は熱電発電用として用いられている。あるいは、酸化物熱電変換材料としては、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ が室温付近から高温領域、 $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ 、 $\text{AB}_2\text{O}_4$  (A、Bは金属元素であって、BサイトにInを含む)型構造(特開平7-231122号公報)などが、主に700℃程度の高温熱源の利用を想定した熱電発電用素子として提案されている。

## 【0006】

しかしながら、上記の熱電変換材料の性能指数 $ZT$ は高々1程度であり、より大きな性能指数を持つ材料の開発が強く望まれている。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

今後のエネルギー変換の動向を察すると、環境や安全性に対して問題のある化石燃料、原子力を熱源とした蒸気タービンを利用した発電に代わるクリーンなエネルギー変換へ移行していくものと思われる。また、冷却技術においても、フロンなど環境に悪影響を及ぼす物質を使用しない冷却方法は必須の技術となる。このような状況下で、今後、熱電変換の需要がますます増加するものと思われる。しかしながら、現存する上記の熱電材料(ビスマス-テルル系、鉛-テルル系、シリコン-ゲルマニウム系など)を用いた発電、冷却素子のエネルギー変換効率は、蒸気タービン発電、コンプレッサー型冷却の効率の3分の1以下であり、汎用型のエネルギー変換素子としては未だ改善の余地がある。

## 【0008】

本発明は、このような課題を解決するために、従来材料よりも優れたエネルギー変換効率を持つ熱電材料を提供し、またこの材料を有する熱発電用素子および熱冷却用素子を提供することを目的とする。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、 $\text{CdI}_2$ 類縁型層状構造を有し、一般式 $\text{A}_x\text{BC}_{2-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ 、

$0 \leq y < 1$ ) で表され、該式中、

A サイトが、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、カドミウム (Cd)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、レニウム (Re)、イリジウム (Ir)、白金 (Pt)、金 (Au)、スカンジウム (Sc) およびイットリウム (Y) を含む希土類元素、ホウ素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、タリウム (Tl)、錫 (Sn)、鉛 (Pb)、アンチモン (Sb) 並びに (Bi) から選ばれる少なくとも一種を含み、

B サイトが、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ハフニウム (Hf)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、イリジウム (Ir) および錫 (Sn) から選ばれる少なくとも一種を含み、かつ、

C サイトが、硫黄 (S)、セレン (Se) およびテルル (Te) から選ばれる少なくとも一種を含む

ことを特徴とする熱電変換材料である。

#### 【0010】

本発明において、前記式中、B サイトがチタン (Ti) により占有され、C サイトが硫黄 (S) により占有されることが好ましい。

#### 【0011】

さらに本発明は、上記の熱電変換材料を有する熱電発電用素子もしくは熱電冷却用素子である。

#### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、一般式  $A_x Ti S_{2-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 1$ ) で表わされ、



CdI<sub>2</sub>類縁型層状構造を持つ化合物において、適当な元素置換、インターカレーション、または、脱硫黄処理などを行なうことにより、電気抵抗率が1 mΩ cm程度で、かつ100 μV/Kを越えるゼーベック係数を示す熱電変換材料が得られることを見出し、本発明に至った。

## 【0013】

Aサイトは、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)およびセシウム(Cs)の周期律表第1族元素のうち少なくとも一種類からなってもよく、あるいは、まったくの空隙サイト(TiS<sub>2-y</sub>)であってもよい。また、これら第1族元素の全てまたは一部を、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)およびバリウム(Ba)の第2族元素、チタン(Ti)から亜鉛(Zn)までの3d遷移金属、ジルコニウム(Zr)からカドミウム(Cd)までの4d遷移金属、ハフニウム(Hf)から金(Au)までの5d遷移金属、スカンジウム(Sc)およびイットリウム(Y)を含む希土類元素、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、タリウム(Tl)、錫(Sn)、鉛(Pb)、アンチモン(Sb)並びにビスマス(Bi)のうちの少なくとも一種類に置換したもの、

チタン(Ti)の全て又は一部をバナジウム(V)、クロム(Cr)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)、タンタル(Ta)、タングステン(W)、イリジウム(Ir)および錫(Sn)のうちの少なくとも一種類に置換したもの、

さらには、硫黄(S)の全てまたは一部をセレン(Se)およびテルル(Te)のうちの少なくとも一種類で置換したものにおいても、同様な優れた熱電特性を示すことを見出した。

## 【0014】

その結果、エネルギー変換効率が高い熱電変換材料が得られ、従来の問題を解決できた。

## 【0015】

本発明は、CdI<sub>2</sub>類縁型層状構造(A<sub>x</sub>TiS<sub>2-y</sub>)においては、比較的電気

伝導性の高い層 ( $\text{TiS}_6$ ) が積層した構造であり、軌道の自由度や電子相関、低次元性などのさまざまな効果によりゼーベック係数は、比較的大きな値を維持することが可能であること、さらに、 $\text{TiS}_6$  層同士は弱いファンデルワールス力により結合しているため熱伝導率を低く抑えることが可能であり、また、この層間に元素をインターカレートすることにより更に熱伝導率を減少させ得ることなどを利用している。

## 【0016】

$\text{CdI}_2$  類縁型層状構造化合物、すなわち、一連の一般式  $\text{A}_x\text{TiS}_{2-y}$  ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ ) で表わされる化合物は、 $\text{S}$  イオンの六方の密なパッキングの隙間に、一層おきに  $\text{Ti}$  が入った層状構造をとる。つまり、 $\text{TiS}_6$  配位八面体が稜共有することによってできる  $\text{TiS}_2$  平面が積層した構造である。平面間の結合力は弱いファンデルワールス力であるため、層間に種々のイオンや分子を収容することができる。

## 【0017】

一般式では、硫黄欠損の表式であらわしているが、 $\text{TiS}_6$  の八面体から  $\text{S}$  が欠損している場合と、 $\text{A}$  サイトに  $\text{Ti}$  が入ることにより、 $\text{Ti}$  が過剰になっている両方の場合がありえる。

## 【0018】

$\text{TiS}_6$  層は、硫黄などの陰イオンの欠損、または、 $\text{Ti}$  などそのサイトの主成分と価数の異なる元素置換、インターカレーションによるキャリアの導入が可能である。この層内では、 $\text{Ti}$  などの陽イオンの軌道が直接混成または、硫黄などの陰イオンの  $p$  軌道を介して混成することにより比較的電気抵抗を低く抑えることができる。

## 【0019】

キャリアの導入方法としては、本発明による特段の制限はなく、高温からの急冷法や、水素ガス、窒素ガス、アルゴンガスなどの還元性雰囲気中で熱処理を行なうことによる  $\text{S}$  などの欠損を導入する方法と、基本となる構成元素と価数の異なる元素で置換することによってキャリアを導入する方法、 $\text{TiS}_6$  層間に原子、分子などをインターカレートすること、あるいは上記の組み合わせを行なう方

法がある。

### 【0020】

Aサイトに原子をインターカレートすることによりキャリアを導入する場合は、前記Aサイトに含むことのできる元素の少なくとも1種類を $0.1 < x < 0.5$ 程度、含むことが好ましい。また、BサイトをTi以外の前記Bサイトに含むことのできる元素で置換してキャリアを導入する場合は、全Bサイト元素中にこれらの元素が $0.1 \sim 10$ モル%程度含まれることが好ましい。すなわち、Bサイトは、Ti以外の前記Bサイトに含むことのできる元素の少なくとも一種が $0.1 \sim 10$ モル%、残部がTiであることが好ましい。CサイトをS以外の前記Cサイトに含むことのできる元素で置換してキャリアを導入する場合は、全Cサイト元素中にこれらの元素が $0.1 \sim 10$ モル%程度含まれることが好ましい。すなわち、Cサイトは、S以外の前記Cサイトに含むことのできる元素の少なくとも一種が $0.1 \sim 10$ モル%、残部がSであることが好ましい。

### 【0021】

TiS<sub>6</sub>層は、弱いファンデルワールス力により結合しており、電気伝導特性は2次元性が強くなっている。この低次元性はゼーベック係数を大きくする効果を持っている。TiS<sub>6</sub>八面体中では、Tiなどの陽イオンのd軌道（およびそれを含む混成軌道）には、軌道縮退が残っておりドーピングされたキャリアのエントロピーが大きくなり、ゼーベック係数が大きくなる。また、TiS<sub>6</sub>八面体の稜共有のネットワーク中ではTiなどの陽イオンは三角格子を形成している。このため、幾何学的なスピンおよび軌道フラストレーションや、その他の電子相関の影響を受けやすく、それらの効果によってもゼーベック係数は増大する。

### 【0022】

物質の熱伝導は、フォノンによる部分とキャリアによる熱伝導があるが、フォノンの熱伝導率を低く抑えることは優れた熱電材料を開発する上で重要である。TiS<sub>6</sub>層同士は、ファンデルワールス力で弱く結合しているため、熱伝導率は本質的に低い。また、TiS<sub>6</sub>層間にランダムにインターカレートされた原子は、キャリアを導入する以外にも、フォノンの散乱中心となり更に熱伝導率を低下させる効果をもっている。

## 【 0 0 2 3 】

これらの効果によって一般式  $A_x T i S_{2-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 1$ ) で表される一連の化合物においては、低い電気抵抗率、熱伝導率、大きなゼーベック係数が得られ、 $Z T = S^2 T / \rho \kappa$  により大きな性能指数を示し、高いエネルギー変換効率を示す素子の構成材料となる。

## 【 0 0 2 4 】

本発明の材料の製造方法には、原料粉末を混合した後に石英管に封入して焼成する一般的なセラミックスの合成法が適用できる。また、高温液化状態からの析出や、帯熔融法、化学輸送法などを用いた単結晶として合成することができる。さらに、スパッタ法、レーザー蒸着法、真空蒸着法を用いて膜状とすることも可能である。Aサイトの金属は、電気化学的方法や有機化合物との反応によりインターカレートすることも可能である。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の熱電発電用素子、熱電冷却用素子の構成は、熱電変換材料として上記熱電変換材料を備えるものであれば特に制限なく、公知のいかなる熱電発電もしくは冷却用素子の構成を採用することができる。

## 【 0 0 2 6 】

## 【実施例】

以下実施例において本発明をさらに具体的に記述する。

## 【 0 0 2 7 】

チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、ハフニウム (H f)、タンタル (T a)、タングステン (W)、硫黄 (S)、セレン (S e)、テルル (T e)、硫化リチウム ( $L i_2 S$ )、硫化ナトリウム ( $N a_2 S$ )、硫化カリウム ( $K_2 S$ )、硫化ルビジウム ( $R b_2 S$ )、硫化セシウム (C s)、硫化マグネシウム (M g S)、硫化カルシウム (C a S)、硫化ストロンチウム (S r S)、硫化バリウム (B a S)、スカンジウム (S c)、硫化イットリウム ( $Y_2 S_3$ )、その他の希土類硫化物 ( $R_2 S_3$ : Rは希土類元素)、チタン (T i) から亜鉛 (Z n)、ジルコニウム (Z r) からカドミウム (C d)、ハフニウム (H f) から金 (A

u)までの遷移金属、ホウ素(B)、アルミニウム(Al)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、タリウム(Tl)、錫(Sn)、硫化鉛(PbS)、硫化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ )の粉末原料を、所定比に秤量した後十分に混合し、その後、直径15mmの円盤状に1GPaでプレス成形した。その後、石英管との反応を避けるために、アルミナの坩堝に入れた後、石英管に真空封入した。急激な反応を避けるため、徐々に温度を上げ、440℃で24時間保持した後、最終的に電気炉中、800℃で100時間焼結した。その後、炉中で徐冷したものと、石英管を水冷し急冷したものを作製した。この状態で、すでにSなどの欠損が入り、電気伝導性が見られた。

## 【0028】

また、単結晶はヨウ素を用いた気相輸送法で作製した。また、単結晶作成後、アルゴン雰囲気中で800℃で12時間加熱し脱硫黄処理を行ったものも作成した。

## 【0029】

X線回折による結晶構造解析を行なった結果、これら材料が前記の $\text{CdI}_2$ 類縁型層状構造であることが明らかになった。

## 【0030】

熱電材料としての評価は、電気抵抗率、ゼーベック係数および熱伝導率の測定によって行なった。電気抵抗率は、直流4端子法で行なった。ゼーベック係数は、試料の両端に温度差をつけ、その温度差と発生した熱起電力を測定する定常法で測定した。熱伝導率はレーザーフラッシュ法で測定した。また、測定は室温(28℃)と高温(700℃)で行なった。熱電特性は、式(1)

## 【0031】

【数2】

$$ZT = S^2 T / \rho \kappa \quad \dots (1)$$

で表わされる性能指数で評価した。

## 【0032】

以上の条件および試験結果を表1(28℃)および表2(700℃)にまとめた。表中においてA、BおよびCサイトは、一般式 $\text{A}_x\text{B}\text{C}_{2-y}$ ( $0 \leq x \leq 2$ 、 $0$

$0 \leq y < 1$ ) における A、B および C サイトを表わしている。

【0033】

TiS<sub>2</sub> に関しては、No. 1 および No. 80 は反応後徐冷した多結晶、No. 2 および No. 81 は急冷した多結晶、No. 3 および No. 82 は気相輸送法で作製した単結晶、No. 4 および No. 83 は No. 3 の結晶を更にアルゴン雰囲気中で脱硫黄処理をしたものである。また、No. 6、No. 8、No. 10、No. 85、No. 87、No. 89 は気相輸送法により作製した単結晶であり、これ以外のものはすべて徐冷処理を行った多結晶である。

【0034】

表 1 および表 2 から明らかなように、本発明の一般式  $A_x B C_{2-y}$  ( $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ ) で表される一連の CdI<sub>2</sub> 型層状構造の化合物では、室温付近、700℃ 付近ともに従来材料を上回る熱電性能指数 ZT が得られた。

【0035】

【表 1】

表1(その1) 28°Cにおける熱電特性																						
No.	Aサイト主成分		Bサイト主成分		Bサイト置換元素		Cサイト主成分		Cサイト置換元素		S μV/K	ρ mΩcm	k	ZT								
	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比												
1	-	-	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-200	0.8	10	1.50								
2	-	-	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-180	0.7	10	1.39								
3	-	-	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-170	0.1	30	2.89								
4	-	-	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-180	0.08	35	2.74								
5	Li	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-185	0.82	11	1.14								
6	Li	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-139	0.07	28	2.96								
7	Na	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-197	0.86	12	1.13								
8	Na	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-141	0.08	25	2.98								
9	K	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-193	0.87	10	1.28								
10	K	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-144	0.09	24	2.88								
11	Rb	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-196	0.87	11	1.20								
12	Ca	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-185	0.87	11	1.19								
13	Mg	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-194	0.87	11	1.18								
14	Ca	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-195	0.87	12	1.09								
15	Sr	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-198	0.87	11	1.23								
16	Ba	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-200	0.9	11	1.21								
17	Ti	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-199	0.92	12	1.21								
18	V	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-197	0.84	11	1.26								
19	Cr	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-196	0.95	10	1.36								
20	Mn	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-198	0.87	11	1.20								
21	Fe	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-196	0.84	11	1.25								
22	Co	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-198	0.86	12	1.12								
23	Ni	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-194	0.85	12	1.11								
24	Cu	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-198	0.87	11	1.20								
25	Zn	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-198	0.87	11	1.20								
26	Zr	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-194	0.82	12	1.15								
27	Nb	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-195	0.87	11	1.19								
28	Mo	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-196	0.87	12	1.10								
29	Ru	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-194	0.85	11	1.21								
30	Rh	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-196	0.87	11	1.21								
31	Pd	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-193	0.84	11	1.21								
32	Ag	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-198	0.87	12	1.10								
33	Cd	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-188	0.83	12	1.08								
34	Hf	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-184	0.8	11	1.15								
35	Ta	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-187	0.79	12	1.11								
36	W	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-188	0.8	11	1.20								
37	Re	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-190	0.83	12	1.09								
38	Ir	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-191	0.84	12	1.09								
39	Pt	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-188	0.86	12	1.03								
40	Au	0.5	Ti	1	-	-	-	-	-	-	-192	0.87	12	1.06								

【0036】

【表 2】

表1(その2) 28℃における熱電特性														
No.	Aサイト主成分		Bサイト主成分		Bサイト置換元素		Cサイト主成分		Cサイト置換元素		S μV/K	ρ mΩcm	k mW/Kcm	ZT -
	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比				
41	Sc	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-196	0.86	12	1.12
42	Y	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-189	0.88	11	1.11
43	La	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-192	0.87	10	1.27
44	Ce	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-198	0.86	13	1.05
45	Nd	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-180	0.87	10	1.24
46	Pr	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-191	0.87	10	1.26
47	Sm	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-188	0.87	11	1.11
48	Eu	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-192	0.87	12	1.08
49	Gd	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-190	0.83	12	1.09
50	Tb	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-194	0.87	12	1.08
51	Dy	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-193	0.87	12	1.07
52	Ho	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-180	0.81	12	1.11
53	Er	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-188	0.87	10	1.22
54	Tm	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-187	0.87	10	1.21
55	Yb	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-190	0.87	11	1.13
56	Lu	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-194	0.84	12	1.12
57	B	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-188	0.8	12	1.10
58	Al	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-187	0.87	11	1.10
59	Ga	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-189	0.79	12	1.13
60	In	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-184	0.8	10	1.27
61	Tl	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-194	0.87	12	1.08
62	Sn	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-196	0.77	13	1.15
63	Pb	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-195	0.82	12	1.16
64	Sb	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-197	0.87	12	1.12
65	Bi	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-193	0.85	12	1.10
66	-	-	Ti	0.9	V	0.1	S	1	-	-	-192	0.87	11	1.16
67	-	-	Ti	0.9	Cr	0.1	S	1	-	-	-194	0.87	11	1.18
68	-	-	Ti	0.9	Zr	0.1	S	1	-	-	-188	0.76	12	1.16
69	-	-	Ti	0.9	Nb	0.1	S	1	-	-	-194	0.79	12	1.19
70	-	-	Ti	0.9	Mo	0.1	S	1	-	-	-192	0.84	12	1.10
71	-	-	Ti	0.9	Hf	0.1	S	1	-	-	-192	0.87	10	1.27
72	-	-	Ti	0.9	Ta	0.1	S	1	-	-	-194	0.83	12	1.13
73	-	-	Ti	0.9	W	0.1	S	1	-	-	-196	0.87	12	1.10
74	-	-	Ti	0.9	Ir	0.1	S	1	-	-	-198	0.87	12	1.13
75	-	-	Ti	0.9	Sn	0.1	S	1	-	-	-198	0.87	10	1.32
76	-	-	Ti	1	-	-	S	0.9	Se	0.1	-195	0.87	10	1.31
77	-	-	Ti	1	-	-	S	0	Se	1	-193	0.85	10	1.31
78	-	-	Ti	1	-	-	S	0.9	Te	0.1	-197	0.86	10	1.35
79	-	-	Ti	1	-	-	S	0	Te	1	-192	0.84	10	1.32

【0037】



【表 3】

No.	Aサイト主成分		Bサイト主成分		Bサイト置換元素Cサイト主成分		Cサイト置換元素		S	$\rho$	k	ZT
	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比				
80	-	-	Ti	1	-	-	-	-	-210	1	15	2.86
81	-	-	Ti	1	S	1	-	-	-200	0.9	17	2.54
82	-	-	Ti	1	S	1	-	-	-195	0.3	32	3.85
83	-	-	Ti	1	S	1	-	-	-180	0.28	33	3.80
84	-	-	Ti	1	S	1	-	-	-204	1.2	16	2.11
85	Li	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-185	0.24	28	3.84
86	Na	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-205	1	18	2.27
87	Na	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-165	0.28	27	3.50
88	K	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-203	1.1	16	2.28
89	K	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-167	0.29	26	3.60
90	Rb	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-202	1.3	19	1.81
91	Cs	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-204	1.3	17	1.83
92	Mg	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-206	1.2	18	1.91
93	Ca	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-204	1.2	18	1.87
94	Sr	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-202	1.1	18	2.01
95	Ba	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-200	1.2	18	1.80
96	Ti	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-199	1.2	17	1.89
97	V	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-197	1.2	18	1.75
98	Cr	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-186	1.2	17	1.83
99	Mn	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-188	1.2	18	1.73
100	Fe	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-201	1.2	18	1.82
101	Co	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-203	1.2	17	1.97
102	Ni	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-201	1.2	18	1.82
103	Cu	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-200	1.2	18	1.80
104	Zn	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-205	1.2	19	1.79
105	Zr	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-201	1.2	17	1.93
106	Nb	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-200	1.2	17	1.91
107	Mo	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-202	1.2	17	1.95
108	Ru	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-203	1.2	18	1.88
109	Rh	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-210	1.2	19	1.88
110	Pd	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-209	1.2	19	1.86
111	Ag	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-203	1.1	19	1.92
112	Cd	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-205	1.2	18	1.89
113	Hf	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-206	1.2	18	1.91
114	Ta	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-200	1.2	17	1.91
115	W	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-201	1.1	19	1.88
116	Re	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-203	1.2	18	1.86
117	Ir	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-205	1.2	18	1.89
118	Pt	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-200	1.1	18	1.97
119	Au	0.5	Ti	1	S	1	-	-	-208	1.2	19	1.81

表2(その1) 700℃における熱電特性

【0038】

【表 4】

表2(その2) 700℃における熱電特性														
No.	Aサイト主成分		Bサイト主成分		Bサイト置換元素		Cサイト主成分		Cサイト置換元素		S μV/K	ρ mΩcm	k mW/Kcm	ZT -
	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比	元素	モル比				
120	Sc	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-210	1.2	17	2.10
121	Y	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-208	1.2	17	2.06
122	La	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-207	1.2	17	2.04
123	Ce	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-203	1.2	18	1.86
124	Nd	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-205	1.2	18	1.89
125	Pr	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-200	1	18	1.89
126	Sm	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-206	1.2	18	2.16
127	Eu	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-208	1.2	19	1.81
128	Gd	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-205	1.2	18	1.91
129	Tb	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-206	1.2	17	2.00
130	Dy	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-207	1.2	18	2.02
131	Ho	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-203	1	19	1.93
132	Er	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-202	1.2	18	2.11
133	Tm	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-205	1.2	18	1.84
134	Yb	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-208	1.2	18	1.89
135	Lu	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-206	1.2	18	1.95
136	B	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-203	1.1	17	1.91
137	Al	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-201	1	18	2.14
138	Ga	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-208	1.2	18	2.18
139	In	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-210	1.2	18	1.95
140	Tl	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-200	1	19	1.89
141	Sn	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-210	1.2	18	2.05
142	Pb	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-209	1.2	18	1.99
143	Sb	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-205	1.2	18	1.97
144	Bi	0.5	Ti	1	-	-	S	1	-	-	-204	1.2	18	1.89
145	-	-	Ti	0.9	V	0.1	S	1	-	-	-210	1.2	17	1.98
146	-	-	Ti	0.9	Cr	0.1	S	1	-	-	-211	1.2	18	2.10
147	-	-	Ti	0.9	Zr	0.1	S	1	-	-	-205	1.2	18	2.01
148	-	-	Ti	0.9	Nb	0.1	S	1	-	-	-208	1.2	18	1.89
149	-	-	Ti	0.9	Mo	0.1	S	1	-	-	-204	1.2	19	1.85
150	-	-	Ti	0.9	Hf	0.1	S	1	-	-	-207	1.2	18	1.87
151	-	-	Ti	0.9	Ta	0.1	S	1	-	-	-209	1.05	17	2.04
152	-	-	Ti	0.9	W	0.1	S	1	-	-	-204	1.2	18	2.25
153	-	-	Ti	0.9	Ir	0.1	S	1	-	-	-207	1.1	16	2.11
154	-	-	Ti	0.9	Sn	0.1	S	1	-	-	-206	1.2	17	2.37
155	-	-	Ti	1	-	-	S	0.9	Se	0.1	-220	1.2	19	2.02
156	-	-	Ti	1	-	-	S	0	Se	1	-226	1.2	20	2.18
157	-	-	Ti	1	-	-	S	0.9	Te	0.1	-220	1	20	2.35
158	-	-	Ti	1	-	-	S	0	Te	1	-215	1.3	17	2.13
												1	19	2.37

【0039】

## 【発明の効果】

本発明の一般式  $A_x B C_{2-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y < 1$ ) で表される一連の  $CdI_2$  類縁型層状構造の化合物では、室温付近、700℃付近ともに従来材料より優れた性能の高い熱電変換材料が得られ、蒸気タービン発電機やコンプレッサー型冷却機より変換効率が低くという従来の問題を解決できる。従って、この材料を用いた熱電発電用素子、熱電冷却用素子は高効率となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れたエネルギー変換効率を持つ熱電材料を提供する。

【解決手段】  $\text{CdI}_2$  類縁型層状構造を有し、一般式  $\text{A}_x\text{BC}_{2-y}$  ( $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq y < 1$ ) で表され、A サイトが Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Hf、Ta、W、Re、Ir、Pt、Au、Sc 及び Y を含む希土類元素、B、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Sb 並びに Bi から選ばれる少なくとも一種を含み、B サイトが Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Ir および Sn から選ばれる少なくとも一種を含み、C サイトが S、Se および Te から選ばれる少なくとも一種を含む熱電変換材料。この材料を有する熱発電または熱冷却用素子。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都港区芝五丁目7番1号  
氏 名 日本電気株式会社